## 明細書

半導体装置の製造方法および成膜システム 技術分野

- [0001] 本発明は、フッ素添加カーボンからなる絶縁膜を備えた半導体装置の製造方法、 および、そのような半導体装置を製造するための成膜システムに関する。 背景技術
- [0002] 半導体装置の高集積化を図るための手法の一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n番目の配線層と(n+1)番目の配線層とを導電層で接続すると共に導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub> 膜がある。近年、デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。このような要請により、炭素(C)とフッ素(F)の化合物であるフッ素添加カーボン膜(フロロカーボン膜)が注目されている。SiO<sub>2</sub> 膜の比誘電率が4付近であるのに対して、フッ素添加カーボン膜は、原料ガスの種類を選定すれば比誘電率が例えば2.5以下になることから層間絶縁膜として極めて有効な膜である。
- [0003] 特開平10-144667号公報には、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ処理装置を用いて、半導体ウエハ(以下ウエハという)上にフッ素添加カーボン膜を成膜する技術が記載されている。具体的には、マイクロ波と磁場との相互作用によりECRを起こしてArガスなどのプラズマ発生用のガスをプラズマ化し、このプラズマにより原料ガスをプラズマ化することで、フッ素添加カーボン膜を成膜している。

ところで、この公報にも記載されているように、フッ素添加カーボン膜は有機系の膜であることから、これをエッチングするガスは、有機系材料であるレジスト膜も同時にエッチングしてしまう。このため、フッ素添加カーボン膜の上にそのままレジスト膜を形成してエッチング行う場合には、レジスト膜の厚さをフッ素添加カーボン膜より大きくしなければならない。また、レジスト膜を酸素プラズマでアッシングして除去するときに、フッ素添加カーボン膜までもアッシングされてしまうなどの不都合も生じる。

[0004] このようなことから、フッ素添加カーボン膜をエッチングする際には、フッ素添加カー

ボン膜の上にハードマスク用の薄膜を形成しておくことが必要である。このハードマスク用の薄膜の材質としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素などが知られている。しかし、これら材質は比誘電率が高いため、層間絶縁膜全体の比誘電率が高くなってしまうので得策ではない。

- [0005] そこで本発明者は、ハードマスク用の材料として、比誘電率の低い酸素添加炭化ケイ素(SiCO)膜と窒素添加炭化ケイ素(SiCN)膜とに着目している。SiCO膜は例えば酸素を20原子%程度含む炭化ケイ素膜であり、SiCN膜は窒素を例えば10原子%程度含む炭化ケイ素膜である。特に前者のSiCO膜は、例えば配線となる銅を層間絶縁膜に埋め込むときに銅の拡散防止のためのバリヤ層となる窒化ケイ素膜や炭化ケイ素膜との密着性が良い。また、銅を埋め込んだ後に銅をCMPと呼ばれる研磨を行って層間絶縁膜上の銅を除去するときにCMPに対する耐性が大きいなどの利点があり、有効な膜と考えられる。
- [0006] しかしながら、フッ素添加カーボン膜の上にSiCO膜を成膜するときには、例えばトリメチルシランなどの有機化合物の蒸気(ガス)と酸素ガスとをプラズマ化するが、このとき酸素の活性種がフッ素添加カーボン膜の炭素と反応しCO2となって放出されてしまう。特に、フッ素添加カーボン膜は、酸素が例えば1ppmとごく僅か存在する雰囲気で加熱すると膜からの脱ガス量が多いことが把握されている。このため、フッ素添加カーボン膜の表面の緻密性が低下して、結果としてSiCO膜との密着性が悪いという問題を引き起こしている。
- [0007] また、SiCN膜においては、SiCO膜ほどではないが、フッ素添加カーボン膜との密着性が今一つ十分とはいえず、歩留まりの低下に懸念がある。この理由は、次のように推測される。すなわち、SiCN膜を成膜するときにトリメチルシランなどの有機化合物の蒸気と窒素ガスとをプラズマ化するが、プラズマ中の窒素が成膜初期にフッ素添加カーボン膜中に浸透する。このフッ素添加カーボン膜中に浸透した窒素が、成膜中に放出されてフッ素添加カーボン膜の緻密性が低下する。その結果、SiCN膜とフッ素添加カーボン膜との密着性が悪くなるのではないかと推測される。

## 発明の開示

[0008] 本発明はこのような背景の下になされたものであり、フッ素添加カーボン膜と、その

上に成膜されたハードマスク用の薄膜との間で高い密着性が得られるような半導体 装置の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような半導体装 置を製造するための成膜システムを提供することを目的とする。

[0009] 本発明の1つの観点によれば、基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、前記絶縁膜の上に、窒素添加炭化ケイ素膜を含んでなる保護層を形成する工程と、ケイ素、炭素および酸素の活性種を含むプラズマにより、前記保護層の上に酸素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

ケイ素、炭素および酸素の活性種を含む前記プラズマは、例えばケイ素の有機化 合物のガスおよび酸素ガスを活性化して得たプラズマである。

[0010] 前記保護層を形成する工程は、ケイ素および炭素の活性種を含むプラズマにより、 前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、ケイ素、炭素および窒素の活 性種を含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素膜を成膜 する副工程と、を含むことが好ましい。

前記保護層を形成する工程は、ケイ素の有機化合物のガスを活性化して得たプラズマにより、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、ケイ素の有機化合物の活性種と窒素の活性種とを含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、を含むものでもよい。

- [0011] 本発明の方法は、より具体的には、前記ハードマスク用の薄膜の上に、一定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を介して前記薄膜をプラズマによりエッチングし、前記レジスト膜のパターンに対応するパターンを有したハードマスクを得る工程と、前記ハードマスクを介して前記絶縁膜をプラズマによりエッチングする工程と、を更に備える。
- [0012] 本発明の同様の観点からは、さらに、基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、ケイ素および炭素の活性種を含むプラズマにより、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する工程と、ケイ素、炭素および窒素の活性種を含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供

される。

ケイ素および炭素の活性種を含む前記プラズマは、例えばケイ素の有機化合物の ガスを活性化することにより得られる。また、ケイ素、炭素および窒素の活性種を含む 前記プラズマは、例えばケイ素の有機化合物のガスおよび窒素ガスを活性化するこ とにより得られる。

[0013] 本発明のもう1つの観点によれば、基板を収容する第1の処理容器と、

この第1の処理容器内に、炭素およびフッ素の活性種を含む第1のプラズマを発生させる第1の手段と、前記基板を収容する第2の処理容器と、この第2の処理容器内に、窒素添加炭化ケイ素膜を成膜するための雰囲気を形成する第2の手段と、前記基板を収容する第3の処理容器と、この第3の処理容器内に、ケイ素、炭素および酸素の活性種を含む第2のプラズマを発生させる第3の手段と、前記第1、第2および第3の手段を制御する制御部と、を備え、

前記制御部は、

- (a) 前記第1の処理容器内で、前記第1の手段によって前記第1のプラズマを発生させ、前記基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、
- (b)前記第2の処理容器内で、前記第2の手段によって前記雰囲気を形成し、前記 絶縁膜の上に窒素添加炭化ケイ素膜を含んでなる保護層を成膜する工程と、
- (c) 前記第3の処理容器内で、前記第3の手段によって前記第2のプラズマを発生させ、前記保護層の上に酸素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を実行するよう前記各手段を制御する、ことを特徴とする成膜システムが提供される。 前記第1、第2および第3の処理容器のうち少なくとも2つは同一の処理容器とする ことができる。

[0014] 本発明の同様の観点からは、さらに、基板を収容する第1の処理容器と、この第1の 処理容器内に、炭素およびフッ素の活性種を含む第1のプラズマを発生させる第1の 手段と、前記基板を収容する第2の処理容器と、この第2の処理容器内に、ケイ素お よび炭素を含む第1の処理ガスを流量制御して供給するための第1のガス供給系と、 前記第2の処理容器内に、窒素を含む第2の処理ガスを流量制御して供給するため の第2のガス供給系と、前記第2の処理容器内に供給された前記第1および第2の処理ガスをプラズマ化するための第2の手段と、前記第1および第2の手段、並びに、前記第1および第2のガス供給系を制御する制御部と、を備え、

前記制御部は、

- (a) 前記第1の処理容器内で、前記第1の手段によって前記第1のプラズマを発生させ、前記基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、
- (b) 前記第2の処理容器内で、前記第1のガス供給系によって供給される前記第1の処理ガスを、前記第2の手段によってプラズマ化し、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する工程と、
- (c)前記第2の処理容器内で、前記第1および第2のガス供給系によって供給される前記第1および第2の処理ガスを、前記第2の手段によってプラズマ化し、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を実行するよう前記各手段を制御する、ことを特徴とする成膜システムが提供される。 前記第1の処理容器と前記第2の処理容器とは同一の処理容器とすることができる

[0015] これらの成膜システムにおいて、プラズマを発生させる手段には、例えば処理容器 内でプラズマを発生させるためのガスや活性化エネルギーの供給系などが含まれ得 る。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]は、本発明によるプラズマ処理装置の一実施形態を示す断面図である。 [図2]は、図1のプラズマ処理装置におけるガス供給部材の底面図である。 [図3]は、図1のプラズマ処理装置におけるアンテナを、一部断面で示す斜視図である。

[図4]は、本発明の第1の実施形態による半導体装置の製造を(a)〜(f)の工程順に示す断面図である。

[図5]は、本発明の第1の実施形態による半導体装置の製造を(g)〜(i)の工程順に示す断面図である。

[図6]は、本発明の第1の実施形態による半導体装置の製造を(j)〜(k)の工程順に示す断面図である。

[図7]は、本発明の第3の実施形態による半導体装置の一部を示す断面図である。 [図8]は、図7に示した半導体装置の製造を(a)〜(f)の工程順に示す断面図である。 [図9]は、本発明に関する参考実験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明の第1の実施形態においては、図4〜図6に示すように、基板の上に、フッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜91、保護層であるSiCN(窒素添加炭化ケイ素)膜93および第1のハードマスクとなるSiCO(酸素添加炭化ケイ素)膜94を順次成膜する。その後、SiCO膜94の上に、第2のハードマスクとなるSiO2(酸化ケイ素)膜95を成膜する。そして、これら第1および第2のハードマスク94、95を用いてフッ素添加カーボン膜91のエッチングを行う。その後、エッチングで形成された凹部に銅配線を埋め込む。
- [0018] この実施形態で用いられる成膜システムとしてのプラズマ処理装置について、図1 ・図3を参照して説明する。

図1に符号1で示すのは、例えばアルミニウムからなる処理容器である。この処理容器1内には、基板である半導体ウエハ(以下ウエハという)Wを載置するための、例えば窒化アルミニウムあるいは酸化アルミニウムなどからなる載置台2が設けられている。この載置台2は、表面部に静電チャック21が設けられており、この静電チャック21の電極は、スイッチ22を通じて直流電源23に接続されている。また載置台2の内部には、温調手段である温調媒体の流路24が設けられている。流入路25から流入した冷媒が流路24内を通って流出路26から排出される。この流路24内を通る冷媒および図示しないヒータによって、載置台2上のウエハWが所定温度に維持されることとなる。また載置台2には、例えば13.56MHzのバイアス用高周波電源27が接続されている。

[0019] 更に載置台2の上方には、導電体、例えばアルミニウムからなる略円板状のガス供給部材(シャワーヘッド)3が設けられている。このガス供給部材3は、処理容器1内を上側のプラズマ生成空間S1と下側の処理空間S2とに仕切っている。 載置台2と対向

するガス供給部材3の下面には、多数のガス供給孔31が形成されている。このガス 供給部材3の内部には、ガス供給孔31と連通する格子状のガス流路32が形成され ている(図2参照)。

[0020] このガス供給路33の基端側は、分岐管33aおよび33bに分岐されている。一方の分岐管33aには、ケイ素の有機化合物のガスである、TMS(トリメチルシラン:SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)蒸気の供給源であるガス供給源35がガス供給機器群34を介して接続されている。また他方の分岐管33bには、炭素とフッ素とを含む処理ガスである成膜ガス例えばC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのガス供給源37がガス供給機器群36を介して接続されている。なおガス供給機器群34および36はバルブや流量調整部であるマスフローコントローラなどを含むものである。

これらの構成要素のうち、ガス供給部材3、ガス供給路33、分岐管33a、ガス供給機器群34およびガス供給源35によって、第1の処理ガスとしてのTMSガスを流量制御して供給するための第1のガス供給系が形成されている。

- [0021] ガス供給部材3には、図2に示すように、垂直方向に貫通する多数の貫通孔38が 形成されている。この貫通孔38は、プラズマ生成空間S1内で生成された活性種を処 理空間S2内へ降下させるためのものである。各貫通孔38は、隣接するガス流路32 同士の間に形成されている。
- [0022] 処理容器1には、プラズマ生成空間S1内と連通するガス供給路4の先端側が接続されている。このガス供給路4の基端側は、分岐管41、42、43に分岐されている。分岐管41には、ガス供給機器群51と、希ガス、例えばAr(アルゴン)ガスの供給源52とが接続されている。分岐管42には、ガス供給機器群53と、O2 (酸素)ガスの供給源54とが接続されている。分岐管43には、ガス供給機器群55と、N2 (窒素)ガスの供給源56とが接続されている。なお、各ガス供給機器群51、53、55は、バルブやマスフローコントローラなどを含むものである。

これらの構成要素のうち、ガス供給路4、分岐管43、ガス供給機器群55およびガス 供給源56によって、第2の処理ガスとしての窒素ガスを流量制御して供給するための 第2のガス供給系が形成されている。

[0023] なお、ガス供給のための構成としては上述の例に限らず、次のようにしてもよい。す

なわち、ガス供給部材3内に、CFガスおよびTMSガスのための第1のガス流路と、酸素ガスおよび窒素ガスのための第2のガス流路とを個別に設ける。そして、複数のガス供給孔31を、第1のガス流路に連通する第1の供給孔と、第2のガス流路に連通する第2の供給孔とに分ける。例えば、第1の供給孔と第2のガス供給孔とは、交互に配列される。このようなガス供給のための構成を採用すれば、ウエハWに成膜される膜の膜質および膜厚について高い面内均一性が得られる。

- [0024] ガス供給部材3の上方には、マイクロ波が透過可能な材料、例えばアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や石英などからなる誘電体プレート(マイクロ波透過窓)6が設けられている。この誘電体プレート6の上には、当該誘電体プレート6と密接するようにアンテナ7が設けられている。このアンテナ7は、図3にも示すように、円板状のアンテナ本体70と、このアンテナ本体70の下面側に設けられた円板状の平面アンテナ部材(スロット板)71とを備えている。これらアンテナ本体70と平面アンテナ部材71とは、共に導体により構成され、これらの間には扁平な円形導波管が形成されている。アンテナ本体70は、図1に示す例では上下2つの部材に分割された構成となっている。そのうち下の部材の内部には、外部からの冷媒流路を通じて冷媒が通流する冷媒溜72が形成されている。
- [0025] 平面アンテナ部材71とアンテナ本体70との間には、例えばアルミナや酸化ケイ素、窒化ケイ素等の低損失誘電体材料により構成された遅相板73が設けられている。この遅相板73はマイクロ波の波長を短くして前記円形導波管内の管内波長を短くするためのものである。これらアンテナ本体70、平面アンテナ部材71および遅相板73によりラジアルラインスロットアンテナ(RLSA)が構成されている。
- [0026] このように構成されたアンテナ7は、平面アンテナ部材71が誘電体プレート6に密接するようにして、図示しないシール部材を介して処理容器1に装着されている。このアンテナ7は、同軸導波管11を通じて、例えば周波数が2.45GHzあるいは8.4GHzのマイクロ波を供給するマイクロ波発生手段12と接続されている。同軸導波管11の外側導波管11Aはアンテナ本体70に接続され、中心導体11Bは遅相板73を貫通して平面アンテナ部材71に接続されている。
- [0027] 平面アンテナ部材71は、例えば厚さ1mm程度の銅板からなり、図3に示すように

多数のスロット部分74が形成されている。各スロット部分74は、互いに僅かに離間して配置された一対のスロット74A,74Bで略T字状に形成されている。それらのスロット部分74は、平面アンテナ部材71の周方向に沿って、例えば同心円状や渦巻き状に配置されている。このように、各スロット部分74においてスロット74Aとスロット74Bとを相互に略直交するような関係で配列しているので、2つの直交する偏波成分を含む円偏波が放射されることになる。一対のスロット74A,74Bどうしを、遅相板73により圧縮されたマイクロ波の波長に対応した間隔で配列することにより、マイクロ波が平面アンテナ部材71から略平面波として放射される。

- [0028] 図1に示すように、処理容器1の底部には排気管13が接続されている。この排気管13の基端側には、例えばバタフライバルブなどからなる圧力調整部14を介して真空ポンプ15が接続されている。更にまた処理容器1の内壁には、ヒータ16の埋設されたスリーブ17が設けられている。
- [0029] プラズマ処理装置は、ガス供給機器群34、36、51、53、55、圧力調整部14、ヒータ16、マイクロ波発生手段12、および静電チャック用のスイッチ22を制御する制御部10を備えている。この制御部10は、処理容器1内で行われる後述の成膜処理の各工程を実行するためのシーケンスプログラムを記憶した記憶部等を備えている。
- [0030] 続いてこの装置にて実施される成膜方法の一例について説明する。 まず、基板であるウエハWを、図示しないゲートバルブを通じて処理容器1内に搬入して載置台2上に載置する。ここでは、予め表面に図4(a)に示すようなフッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜81と、銅配線82とが形成されたウエハWを用いる。 次に、処理容器1の内部を所定の圧力まで真空引きする。また、処理容器1内に、ガス供給路4を介してプラズマガスであるArガスを供給すると共に、ガス供給路33を介してガス供給部材3から原料ガスであるC.F.ガスを供給する。そして、処理容器1
- [0031] 一方マイクロ波発生手段12から2. 45GHzで2000ワットのマイクロ波を供給すると、このマイクロ波は、TMモード、TEモードないしTEMモードで同軸導波管11内を伝搬する。アンテナ7に到達したマイクロ波は、同軸導波管11の内部導体11Bを通じて、平面アンテナ部材71の中心から周縁に向けて放射状に伝搬される。その間に

内を所定のプロセス圧力に維持し、載置台2の表面温度を所定温度に設定する。

、各スロット74A、74Bからマイクロ波が誘電体プレート6を通じて下方へ放射される。 誘電体プレート6は、アルミナなどのマイクロ波が透過可能な材料で出来ているので 、放射されたマイクロ波が効率良く透過していく。

[0032] 上述したスロット74A、74Bの配列(図3)により、マイクロ波が円偏波として平面アンテナ部材71の平面に亘って均一に円偏波として放出され、下方のプラズマ生成空間S1の電界密度が均一化される。このマイクロ波のエネルギーにより、プラズマ生成空間S1に高密度で均一なArガスのプラズマが励起される。

このプラズマは、ガス供給部材3の貫通孔38を通じて下方の処理空間S2に内へ降下して行く。このプラズマは、ガス供給部材3から処理空間S2へ供給されるC<sub>F</sub> ガスを活性化させて活性種を形成する。この活性種がウエハWの表面に堆積して、図4(a)に示すようなフッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜91が、例えば200nmの厚さで形成される。即ち、このプラズマ処理装置によれば、ガス供給部材3を挟んだプラズマ生成空間S1の下方に活性種が主に存在する処理空間S2(ここではプラズマ発光(plasma emission)はしていない)が形成されるので、いわばソフトな活性種によりフッ素添加カーボン膜が成膜される。このため、緻密で密着性が高く、熱的安定性の高いフッ素添加カーボン膜が得られる。

[0033] 次いでウエハWを処理容器1から搬出することなく、フッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜91の上に、SiCN膜およびSiCO膜を連続して成膜する。

まず、SiCN膜の成膜について述べる。SiCN膜の成膜には、TMSガスを活性化して得たプラズマに加え、窒素の活性種が必要であるが、この実施形態では、成膜初期時には窒素ガスを供給しない。すなわち、ガス供給機器群51、34の各バルブを開いてTMSガスおよびArガスだけを処理容器1内に供給すると共に、処理容器1内をプロセス圧力に維持する。

[0034] 一方、マイクロ波発生手段12から2. 45GHzで所定のパワーのマイクロ波を供給して、既述のようにプラズマを励起させる。このプラズマによりガス供給部材3から供給されるTMSガスを活性化(プラズマ化)させる。これにより、ケイ素、炭素および水素の活性種(プラズマ)が発生し、図4(b)に示すようにSiC(炭化水素)膜92(詳しくは水素も含まれる)が形成される。

このSiC膜92を形成する初期成膜プロセスを、例えば5秒程度行った後、ガス供給機器群55のバルブを開いて窒素ガスをガス供給路4から処理容器1内へ供給する。これにより、窒素の活性種が生成されて、図4(c)に示すようにSiC膜92の上にSiCN膜93が成膜される。SiC膜92およびSiCN膜93の合計膜厚は例えば5nm程度である。SiCN膜は、例えば窒素が10原子%含まれる炭化ケイ素膜である。

- [0035] SiC膜92は、SiCN膜93をフッ素添加カーボン膜91と密着させるための密着層であり、SiCN膜93を成膜するときに窒素がフッ素添加カーボン膜91内に侵入するのを防ぐ役割があるのではないかと推測される。この実施形態のSiCN膜93は、それ自体でハードマスクとしての機能を持つものではない。このSiCN膜93は、次に積層されるSiCO膜94を成膜するときにおいて、フッ素添加カーボン膜91が酸素の活性種に曝されてそのアタックを受けないように保護するための保護層としての役割を持つものである。
- [0036] 次に、後の工程でハードマスクとして使用されることとなるSiCO膜を成膜する。この 成膜プロセスでは、例えばSiCN膜93の成膜時に供給していたTMSガスをSiCO膜 の成膜レシピの流量に設定して流し続ける。これと共に、ガス供給機器群55のバルブを閉じて窒素ガスの供給を停止し、ガス供給機器群54のバルブを開いて理容器1 内へ酸素ガスの供給を開始する。そして、処理容器1内を所定のプロセス圧力に維持しつつ、マイクロ波発生手段12からマイクロ波を供給し、TMSガスおよび酸素ガスを活性化してプラズマを励起させる。このプラズマにより、図4(d)に示すように第1のハードマスクとしてのSiCO膜94が、例えば50nm程度の膜厚で形成される。このSi CO膜は、例えば酸素が20原子%含まれる炭化ケイ素膜である。

なお、SiCO膜94の成膜工程は、成膜初期時に酸素ガスを供給せずにTMSガスのみを例えば5秒程度流し、続いてTMSガスに酸素ガスを加えるようにすると、SiC N膜93に対するSiCO膜94の密着性がより一層向上する。

[0037] 次いで、図4(e)に示すようにSiCO膜94の上に、SiCOとは別の材質、ここでは酸化ケイ素からなる第2のハードマスク用の薄膜95を成膜する。この成膜工程は、例えば図1の装置内にてTEOSなどの有機ソースの蒸気と酸素ガスとを用い、これらガスを活性化して得たプラズマにより実施してもよいし、あるいは別の成膜装置により実施

してもよい。その後、図示していないが、酸化ケイ素膜95の上に一定のパターンを有するレジスト膜を形成する。そして、そのレジスト膜をマスクとして酸化ケイ素膜95をエッチングし、その後レジストマスクをアッシング除去する。これにより、レジスト膜のパターンに対応したパターンを有する第2のハードマスク95を得る(図4(f))。

- [0038] しかる後、ウエハWの表面に、第2のハードマスク95のパターンよりも幅の狭いパターンを有するレジスト膜96を形成する(図5(g))。そのレジスト膜96をマスクとして、SiCO膜94を、例えばハロゲン化物の活性種を含むプラズマによりエッチングし、その後レジストマスク96をアッシング除去する。これにより、レジスト膜96のパターンに対応したパターンを有する第1のハードマスク94を得る。そして、この第1のハードマスクを用いて、フッ素添加カーボン膜91を、例えば酸素プラズマによりエッチングする(図5(h))。なお、下地の層81、82の表面には、実際にはバリヤ層やハードマスクが存在するが、図では便宜上省略してある。
- [0039] 更に、酸化ケイ素からなる第2のハードマスク95を用いて、SiCN膜93およびSiCO膜94(SiC膜92を含む)を貫通してエッチングすると共に、フッ素添加カーボン膜91の途中までをエッチングする。これにより、先のエッチングにより形成された凹部よりも幅の大きい凹部を形成する(図5(i))。なお、フッ素添加カーボン膜91に形成された幅の狭い凹部はビヤホールに相当し、その上の幅の広い凹部は回路の配線埋め込み領域に相当する。しかる後、図6(j)に示すように、凹部全体に配線金属である銅97が埋め込まれる。そして、凹部からはみ出している部分の銅が、例えばCMP(chemical mechanical polishing)と呼ばれる研磨により除去されて銅配線97が形成される(図6(k))。その後、図示していないが、表面にバリヤ層である例えばSiC層などが形成されることになる。
- [0040] 以上の実施形態によれば、フッ素添加カーボン膜91の上にハードマスク用のSiC O膜94を成膜するにあたり、SiCN膜93を保護膜として介在させている。このため、SiCO膜94の成膜時に用いられる酸素の活性種が、SiCN膜93に妨げられ、フッ素添加カーボン膜91の炭素と反応することが抑えられる。これにより、フッ素添加カーボン膜91の脱ガス量が低減する。

また、保護膜であるSiCN膜93を成膜するときに、フッ素添加カーボン膜91の表面

を窒素プラズマより先にTMSガスのプラズマ雰囲気に曝している。このため、(後述の[実施例]の項目でも説明するように)SiCN膜93とフッ素添加カーボン膜91との密着性が良くなる。また、SiCN膜93とSiCO膜94とは、同じ炭化ケイ素がベースとなっているので両者の密着性は大きい。この結果、SiCO膜94とフッ素添加カーボン膜91との間で大きな密着性が得られる。従って、SiCO膜をハードマスクとして使用することが可能となる。

- [0041] フッ素添加カーボン膜91の表面を窒素プラズマより先にTMSガスのプラズマ雰囲気に曝すことでSiCN膜93の密着性が良くなる理由については十分に解明していない。しかし、(後述の[参考例]の項目でも記載してあるように)フッ素添加カーボン膜91の表面に形成された炭素のリッチな層が窒素をトラップしているのではないかと考えられる。その結果、フッ素添加カーボン膜から窒素がガスとして抜けて膜の密度が小さくなることが回避され、密着性が良くなるのではないかと考えられる。
- [0042] 本実施形態において、プラズマを発生させるガスとしては、Arガスの他、例えばHe (ヘリウム)ガス、Ne(ネオン)ガス、Kr(クリプトン)ガス、Xe(キセノン)ガスなどの希ガスを用いることができる。また、フッ素添加カーボン膜の用途としては、層間絶縁膜に限らず他の絶縁膜であってもよい。さらに、フッ素添加カーボン膜の原料ガスとしては、C.F.ガスに限らず、C.F.ガス、C.F.ガス、C.F.ガス、C.F.ガス、C.F.ガス、C.F.ガス、C.F.ガスなどを用いてもよい。
- [0043] また、SiCN膜93を成膜するときに窒素の活性種を得るためのガスとしては、窒素 ガスに限らずアンモニアガスであってもよい。
- [0044] またSiCN膜93あるいはSiCO膜94を成膜するときに使用されるケイ素の有機化合物としては、TMSガスに限られず、他の有機化合物であってもよい。その具体例を挙げると、CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、(CH<sub>3</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、(CH<sub>3</sub>)Si(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO)、(HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>SiO) (HCH<sub>3</sub>S
- [0045] 次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

この実施形態は、SiCN膜自体をハードマスクとして使用するための方法である。具体的には、SiCN膜を第1のハードマスク用の薄膜とし、この薄膜の上にSiCN膜とは別の材質からなる第2のハードマスク用の薄膜を成膜する。従って、SiCN膜は例えば50nm程度の膜厚とされ、その製法は、先の第1の実施形態と全く同様である。すなわち、SiCN膜の成膜初期時には窒素ガスを供給せずにTMSガスおよびArガスだけを供給し、その後、これらガスに加えて窒素ガスを供給するようにする。図4一図6の記載に対応させれば、SiCN膜93とSiCO膜94とを合わせた膜が、第1のハードマスク用の薄膜であるSiCN膜に相当する。この場合、第2のハードマスクは酸化ケイ素膜になるが、これに代えてSiCO膜であってもよい。

この実施形態によれば、既述のようにフッ素添加カーボン膜の表面に形成される炭素リッチな層により窒素がトラップされ、その後のフッ素添加カーボン膜からの脱ガス量が少なくなるので、SiCN膜とフッ素添加カーボン膜との間の密着性が極めてよくなる。

[0046] 以上の各実施形態において、フッ素添加カーボン膜、SiCN膜、およびSiCO膜を成膜するために単一の処理容器1を用いたが、3つの処理容器を用いてそれぞれ成膜を行ってもよい。この場合には、例えば共通の真空搬送容器に各処理容器を接続し、搬送容器を通じて各処理容器間を順次基板が搬送されるようにする。あるいは、3つの処理容器を直列に接続し、各処理容器どうしの間を仕切るロードロック室を介して基板が順次搬送されるようにしてもよい。またフッ素添加カーボン膜、SiCN膜、およびSiCO膜のうち2つの膜については同一の処理容器で成膜し、残りの膜については別の処理容器により成膜するようにしてもよい。更に、SiCN膜については、プラズマ処理装置ではなく、例えばスパッタ処理装置により成膜するようにしてもよい。

[0047] 次に、本発明の第3の実施形態について説明する。

この実施形態は、図7に示すような半導体装置を得るためのものである。その半導体装置においては、多孔質化された層間絶縁膜の一部をなすSiCO膜41の上に、保護膜であるSiCN膜42が形成されている。そして、このSiCN膜42の上に層間絶縁膜であるフッ素添加カーボン膜40が形成されている。つまり、SiCN膜42を挟んで、SiCO膜41とフッ素添加カーボン膜40とが、2段構造の層間絶縁膜として形成され

ている。なお、この層間絶縁膜41、40は、その下方にある層間絶縁膜に配線が埋め 込まれた構造部分の上に積層形成され、多層構造配線の一部分を構成している。

- [0048] この層間絶縁膜41、40には凹部48が形成されている。この凹部48は、図7の断面で見ると、SiCO膜41に形成された狭小凹部48a(ビアホールに相当)とフッ素添加カーボン膜40に形成された拡大凹部48b(配線用の溝)とで形成されている。この凹部48には、例えば配線層である銅47が埋め込まれている。また、フッ素添加カーボン膜40の上には保護膜であるSiCN膜43が形成さている。このSiCN膜43の上には、後述するように、CMPと呼ばれる研磨工程によって、ハードマスク用の薄膜であるSiO。膜44が僅かに残っている。
- [0049] 続いて、図7に示した半導体装置の製造工程について、図8に基づいて説明する。 この半導体装置は、図1〜図3に基づいて説明したプラズマ処理装置を用いて実施 することができる。この例では、層間絶縁膜および配線からなる下地層が表面に予め 形成されているウエハWを用いるものとする。

まず、図8(a)に示すように、ウエハWの下地層の上に、多孔質化されたSiCO膜41 および保護膜であるSiCN42が成膜される。多孔質化されたSiCO膜41の成膜について述べると、まずArガスおよびTMSガスを処理容器1内に供給して、既述のように励起させたプラズマにより、SiCH膜を成膜させる。その後、処理容器1内で酸素ガスを活性化して得たプラズマにより、SiCH膜中のCH、基をOに置換することで、結合格子が小さくなって多孔質化されたSiCO膜41となる。このSiCO膜41は、例えば100m程度の膜厚で形成される。このSiCO膜41は、例えば酸素が20原子%含まれる炭化ケイ素膜である。このようにSiCO膜41を多孔質化することにより、SiCO膜41の誘電率が3..0から、例えば2.2程度に下がる。このため、フッ素添加カーボン膜40と組み合わせて2段構造の層間絶縁膜とすることにより、全体として誘電率が低い絶縁膜が形成できる。

[0050] 次に、SiCO膜41の上に、既述のようにしてSiCN膜42を形成し、その上に図8(b) に示すようにフッ素添加カーボン膜40を成膜する。この成膜プロセスは、第1の実施 形態におけるフッ素添加カーボン膜91の成膜プロセスと同様である。このフッ素添加 カーボン膜40は、例えば100nm程度の膜厚で形成される。そして、図8(c)に示す

ように、フッ素添加カーボン膜40の上にSiCN膜43が成膜される。この成膜プロセスは、SiCN膜42の成膜プロセスと同様である。これらのSiCN膜42、43は、例えばそれぞれ5nm程度の膜厚で形成される。

この際、上層のSiCN膜43は、第1の実施形態で述べたように、SiC膜92とSiCN膜93との積層構造としてもよい。

- [0051] さらに、図8(d)に示すように、SiCN膜43の上にハードマスク用の薄膜であるSiO2 膜44が成膜される。この成膜は、例えばモノシランガスと酸素ガスとを活性化して得たプラズマにより成膜される。そして、SiO2膜44の上には、Si3N4膜45が成膜され、その上にTEOSとO2とを原料としたSiO2膜46が成膜される。Si3N4膜45の膜厚は、例えば50nm程度であり、SiO2膜46の膜厚は、例えば50nm程度である。その後、図示していないが、SiO2膜46の上に一定のパターンを有するレジスト膜が形成される。このレジスト膜をマスクとしたエッチングにより、SiO2膜46およびSi3N4膜45にレジスト膜のパターンに対応したパターンが形成される。
- [0052] 図8(e)に示すように、SiO 膜46のパターンは、その中央付近が幅L2だけエッチングされたものであり、Si N 膜45のパターンは、その中央付近が、幅L2より小さい幅L1だけエッチングされたものである。これらの幅L2、L1の2つのパターンを用いて、点線で示す凹部を形成するようにエッチングが行われる。続いて図8(f)に示すように、エッチングで形成された凹部に、配線金属である銅47が埋め込まれる。その後、例えばCMP工程により凹部48からはみ出している部分の銅47からSiO 膜44の途中までを除去することで、図7に示す構造が得られる。
- [0053] この実施形態によれば次の効果がある。本実施形態では、層間絶縁膜として、互いに異種のCF膜(有機系)40とSiCO膜(無機系)41との組合せを用いている。このため、図8(e)におけるL1領域の点線部をエッチングした後、L2領域の点線部をエッチングする際、有機系のCF膜40をエッチングしている間、無機系のSiCO膜41の側面はエッチングされない。これにより、ビアホール48aの形状を適正に保つことができる。また、C-F結合とSi-O結合とが隣接していると、アニール時にSiFとなって昇華し易くなるという問題がある。そこで、本実施形態のように、SiCO膜41とフッ素添加カーボン膜40との間を、保護膜であるSiCN膜42で物理的に分離することで、そのよう

な問題が解消される。さらに本実施形態において、凹部48を形成した後、配線層である銅47を埋め込むときには、ウエハWが一旦大気に曝されることになる。この際、SiCO膜41は多孔質化されているので水分などが吸収され易い。その場合、SiCN膜42がないと、SiCO膜41に吸収された水がフッ素添加カーボン膜40の中に入り込むことで、フッ素添加カーボン膜40からCOやHFとなって飛散して目減りしてしまう。そこで、SiCO膜41とCF膜40との間にSiCN膜42を介在させることで、SiCO膜41に吸収された水分がフッ素添加カーボン膜40に浸入することを阻止することができる。また、フッ素添加カーボン膜40の上にあるSiCN膜43は、SiO 膜44の成膜に使用する酸素ラジカルによるフッ素添加カーボン膜40へのアタックを阻止する役割も有している。

- [0054] 以上述べてきたように、フッ素添加カーボン膜は優れた特性を備えた絶縁膜であるが、酸素、窒素、水分等によるアタックにより変質してしまう弱点を持っている。一方、半導体素子を製造する上で、多層層間絶縁膜を全てフッ素添加カーボン膜でまかなうことが困難な場合も考えられ得る。このような場合、長年に渡って使われてきたシリコン酸化物系絶縁膜、即ちSiOX膜(Xは任意の元素、化合物)とフッ素添加カーボン膜を積層してなる絶縁膜が考えられるが、この時次のような問題が提起される。
  - SiOX膜の成膜温度が400℃以下の場合、膜中に微量ながらSiOH構造が形成されるのは避けがたい。SiOH構造は、成膜後の工程において400℃以上のアニール工程(例えばシンタ等)が行われた場合OH基が切れ、その一部がフッ素添加カーボン膜との界面に移動する。すると、フッ素添加カーボン膜のFと、OH基とが反応しHFが生成され、さらにHFとSiOX膜とが反応しSiF4が生成される。ひいてはフッ素添加カーボン膜とSiOX膜との密着性が低下し、これらの膜どうしの間の剥がれが発生する。
- [0055] この問題を解決するためには、第1の実施の形態におけるSiCO膜94、第3の実施の形態におけるSiO<sub>2</sub>膜44、SiCO膜41のようなSiOX膜と、フッ素添加カーボン膜の間に本願による極薄のSiCN膜を挟んでおけば良い。なお、ここで言うSiCN膜とは、第1の実施の形態で述べたようにSiC膜92とSiCN膜93との積層構造も含む物である。SiCN膜はフッ素添加カーボン膜に比べるとその比誘電率は4.5と高い値を持つ

が、このように極薄化することでトータルとしての比誘電率の上昇を押さえることが出来る。例えば、厚さ100nmのフッ素添加カーボン膜の上下に各々厚さ5nmのSiCN膜が形成された絶縁膜全体の比誘電率は2.3である。従って、フッ素添加カーボン膜単体の比誘電率2.2に対し、その上昇分は僅かであり、十分Low-k膜として機能し得る。ここで「極薄」とは、酸素、窒素、水分等によるアタックを防ぎつつ、トータルとしての比誘電率の上昇を押さえられる程度に薄いという意味で、その厚みは3~10nmであり、より好ましくは5~8nmである。さらに、極薄絶縁膜の材料としてはSiCNに代えて、SiC(シリコンカーバイト)、SiN(シリコンナイトライド)、アモルファスカーボン等を挙げることができる。

[0056] 以下、上述した第1〜第3の実施形態に対応する具体的な実施例について説明する。

A. ハードマスク用の薄膜の成膜 〈実施例1〉

この実施例1は、第2の実施形態に対応するものである。図1に示したプラズマ処理 装置を用い、ケイ素ベアウエハの上にフッ素添加カーボン膜を120nmの膜厚で成 膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを3000W、プロセス圧力を10.6 Pa(80mTorr)、ウエハの温度を380℃、C F ガスおよびArガスの流量を夫々200s ccmおよび100sccmに設定した。

次いで、そのまま同じプラズマ処理装置で、フッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を50nmの膜厚で成膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを1500W、プロセス圧力を39.9Pa(300mTorr)、ウエハの温度を380℃に設定した。また、TMSガス(蒸気)およびArガスを夫々40sccmおよび800sccmの流量で供給すると共に、TMSガスおよびArガスの供給開始から5秒後より、さらに窒素ガスを50sccmの流量で供給した。

# [0057] 〈実施例2〉

この実施例2は、第1の実施形態に対応するものである。実施例1と同様にしてケイ素ベアウエハの上にフッ素添加カーボン膜およびSiCN膜を順次成膜した。ただし、この例ではSiCN膜は保護層としての役目を果たすものであることから、その膜厚は5

nmとしてある。次いで、そのまま同じプラズマ処理装置で、SiCN膜の上にSiCO膜を50nmの膜厚で成膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを1500W、プロセス圧力を33. 3Pa(250mTorr)、ウエハの温度を380℃に設定した。また、TMSガスおよびArガスを夫々40sccmおよび200sccmの流量で供給すると共に、TMSガスおよびArガスの供給開始から5秒後より、さらに酸素ガスを10sccmの流量で供給した。

#### [0058] 〈実施例3〉

実施例2と同様にして、フッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜およびSiCO膜をこの順に積層した。ただし、SiCN膜を成膜する際、成膜初期時にTMSガスおよびArガスだけを供給する工程を行わずに、最初からTMSガス、Arガスおよび窒素ガスを供給するようにした。

#### [0059] 〈比較例1〉

実施例1と同様にしてフッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を積層した。ただし、実施例1と異なり、SiCN膜を成膜する際、成膜初期時にTMSガスおよびArガスだけを供給する工程を行わずに、最初からTMSガス、Arガスおよび窒素ガスをこの流量で供給するようにした。

## [0060] 〈比較例2〉

実施例2と同様にして積層体を得た。ただし、実施例2と異なり、フッ素添加カーボン膜の上に、SiCN膜を成膜せずに、直接SiCO膜を成膜した。

#### [0061] B. 薄膜の密着性の考察

実施例1〜3および比較例1、2のウエハを真空雰囲気で400℃に加熱して30〜6 0分放置した。その後、各ウエハの表面を目視で観察し、また粘着テープにより膜が 剥がれるかどうかを調べた。

すると、比較例1のウエハでは、膜中から気泡が発生したことに基づく変色域(Blister)が多少見られ、また僅かに膜が剥がれた部位が発生した。これに対して実施例1のウエハでは、比較例1のような変色域は全く見られず、また膜の剥がれは全くなかった。従って、フッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を成膜する場合、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにTMSガスおよびArガスのみを供給することにより、フッ

素添加カーボン膜に対するSiCN膜の密着性が大きくなることが分かる。

- [0062] また実施例2のウエハでは、上記のような変色域は全く見られず、また膜の剥がれは全くなかった。これは、SiCN膜の成膜手法が実施例1と同じであり、SiCO膜とSiCN膜とは、共にSiCをベースとしているので、いわば一体化した膜と考えられることから、当然の結果と思われる。
- [0063] 更に実施例3と比較例1および2との関係について見ると、実施例3は、比較例1と 同等の結果であったが、比較例2よりも優れている。即ち、比較例2については、実施 例3よりも上記のような変色域が多く見られ、また大部分の膜が剥がれてしまった。こ のことから実施例3は、比較例2よりも膜の密着性が高くなることが分かる。従って、Si CO膜をハードマスクとして用いるときには、フッ素添加カーボン膜とSiCO膜との間に SiCN膜を介在させることが好ましいことが分かる。また、SiCN膜の成膜は、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにTMSガスおよびArガスのみを供給する手法を採用することがより一層望ましいことが分かる。

## [0064] C. 参考実験

実施例1の積層体について、SIMS(二次イオン質量分析装置)により、深さ方向に おける炭素と窒素との濃度を二次イオン強度を指標として調べたところ、図9(a)に示 す結果が得られた。一方、実施例1において、TMSガスおよびArガスを供給する前 にフッ素添加カーボン膜を窒素プラズマに60秒間曝して得られた積層体について同 様に調べたところ、図9(b)に示す結果が得られた。

図9(a)においては、深さ50nmに相当するSiCN膜とフッ素添加カーボン膜との界面に炭素と窒素との濃度が高くなっている部位(点線の円内)が見られる。また、フッ素添加カーボン膜内の窒素濃度が、SiCN膜との界面から急激に低くなり、最大で10分の1以下にまで低下している。一方、図9(b)においては、図9(a)にあるようなそれらの傾向は見られない。

[0065] この結果から推測すると、フッ素添加カーボン膜に対するSiCN膜の密着性については、SiCN膜の成膜時にフッ素添加カーボン膜に窒素が侵入し、これが加熱時に脱ガスとして放出され、密着性が低下するのではないか考えられる。これに対して、実施例1のように成膜すると、界面に炭素の濃度が多い領域であるいわば炭素リッチ

層が形成される。そして、その後にウエハが曝される窒素プラズマ中の窒素を、この 炭素リッチ層がトラップし、フッ素添加カーボン膜中に侵入するのを防ぐ結果、SiCN 膜の密着性が極めて大きいのではないかと考えられる。

# 請求の範囲

22

[1] 基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、 前記絶縁膜の上に、窒素添加炭化ケイ素膜を含んでなる保護層を形成する工程と

ケイ素、炭素および酸素の活性種を含むプラズマにより、前記保護層の上に酸素 添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

- [2] ケイ素、炭素および酸素の活性種を含む前記プラズマは、ケイ素の有機化合物の ガスおよび酸素ガスを活性化して得たプラズマである、ことを特徴とする請求項1記 載の方法。
- [3] 前記保護層を形成する工程は、

ケイ素および炭素の活性種を含むプラズマにより、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素 膜を成膜する副工程と、

ケイ素、炭素および窒素の活性種を含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に 窒素添加炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

[4] 前記保護層を形成する工程は、

ケイ素の有機化合物のガスを活性化して得たプラズマにより、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、

ケイ素の有機化合物の活性種と窒素の活性種とを含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素膜を成膜する副工程と、

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

[5] 前記ハードマスク用の薄膜の上に、一定のパターンを有するレジスト膜を形成する 工程と、

前記レジスト膜を介して前記薄膜をプラズマによりエッチングし、前記レジスト膜の パターンに対応するパターンを有したハードマスクを得る工程と、

前記ハードマスクを介して前記絶縁膜をプラズマによりエッチングする工程と、 を更に備えたことを特徴とする請求項1記載の方法。 [6] 基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、

ケイ素および炭素の活性種を含むプラズマにより、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する工程と、

ケイ素、炭素および窒素の活性種を含むプラズマにより、前記炭化ケイ素膜の上に 窒素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

- [7] ケイ素および炭素の活性種を含む前記プラズマは、ケイ素の有機化合物のガスを 活性化して得たプラズマである、ことを特徴とする請求項6記載の方法。
- [8] ケイ素、炭素および窒素の活性種を含む前記プラズマは、ケイ素の有機化合物のガスおよび窒素ガスを活性化して得たプラズマである、ことを特徴とする請求項6記載の方法。
- [9] 基板を収容する第1の処理容器と、

この第1の処理容器内に、炭素およびフッ素の活性種を含む第1のプラズマを発生<sup>2</sup> させる第1の手段と、

前記基板を収容する第2の処理容器と、

この第2の処理容器内に、窒素添加炭化ケイ素膜を成膜するための雰囲気を形成する第2の手段と、

前記基板を収容する第3の処理容器と、

この第3の処理容器内に、ケイ素、炭素および酸素の活性種を含む第2のプラズマを発生させる第3の手段と、

前記第1、第2および第3の手段を制御する制御部と、

を備え、

前記制御部は、

- (a) 前記第1の処理容器内で、前記第1の手段によって前記第1のプラズマを発生させ、前記基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、
- (b)前記第2の処理容器内で、前記第2の手段によって前記雰囲気を形成し、前記 絶縁膜の上に窒素添加炭化ケイ素膜を含んでなる保護層を成膜する工程と、
  - (c) 前記第3の処理容器内で、前記第3の手段によって前記第2のプラズマを発生

させ、前記保護層の上に酸素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を実行するよう前記各手段を制御する、ことを特徴とする成膜システム。

- [10] 前記第1、第2および第3の処理容器のうち少なくとも2つは同一の処理容器である、ことを特徴とする請求項9記載の成膜システム。
- [11] 基板を収容する第1の処理容器と、

この第1の処理容器内に、炭素およびフッ素の活性種を含む第1のプラズマを発生させる第1の手段と、

前記基板を収容する第2の処理容器と、

この第2の処理容器内に、ケイ素および炭素を含む第1の処理ガスを流量制御して供給するための第1のガス供給系と、

前記第2の処理容器内に、窒素を含む第2の処理ガスを流量制御して供給するための第2のガス供給系と、

前記第2の処理容器内に供給された前記第1および第2の処理ガスをプラズマ化するための第2の手段と、

前記第1および第2の手段、並びに、前記第1および第2のガス供給系を制御する 制御部と、

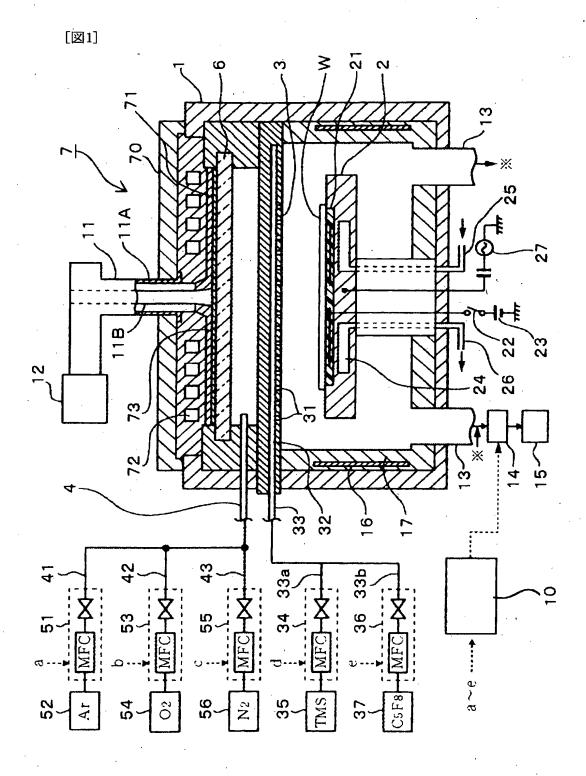
#### を備え、

前記制御部は、

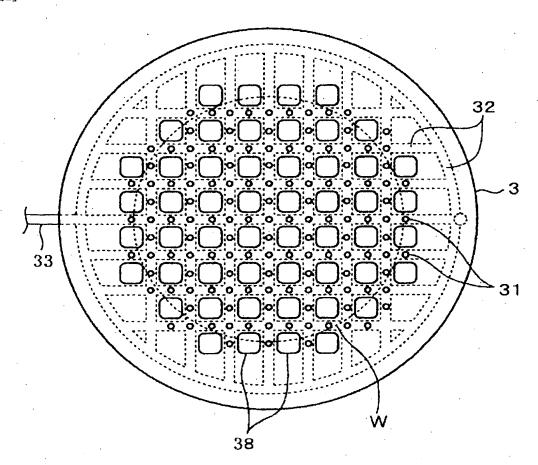
- (a) 前記第1の処理容器内で、前記第1の手段によって前記第1のプラズマを発生させ、前記基板の上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を成膜する工程と、
- (b) 前記第2の処理容器内で、前記第1のガス供給系によって供給される前記第1の処理ガスを、前記第2の手段によってプラズマ化し、前記絶縁膜の上に炭化ケイ素膜を成膜する工程と、
- (c)前記第2の処理容器内で、前記第1および第2のガス供給系によって供給される前記第1および第2の処理ガスを、前記第2の手段によってプラズマ化し、前記炭化ケイ素膜の上に窒素添加炭化ケイ素からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、

を実行するよう前記各手段を制御する、ことを特徴とする成膜システム。

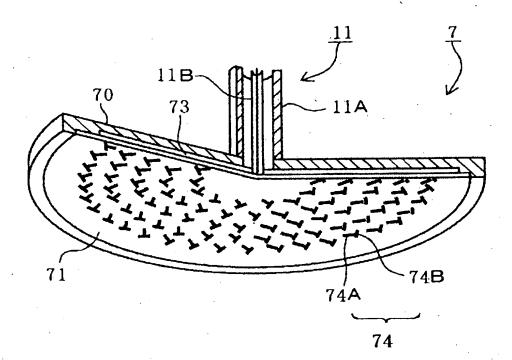
[12] 前記第1の処理容器と前記第2の処理容器とは同一の処理容器である、ことを特徴とする請求項11記載の成膜システム。



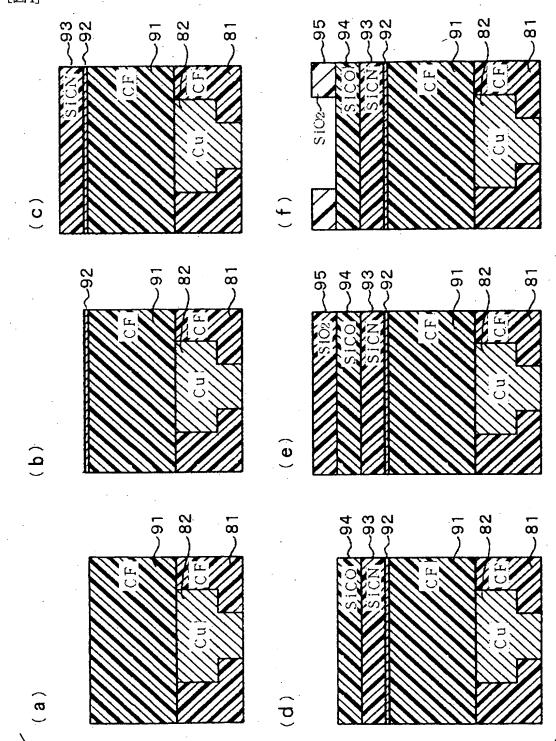
[図2]



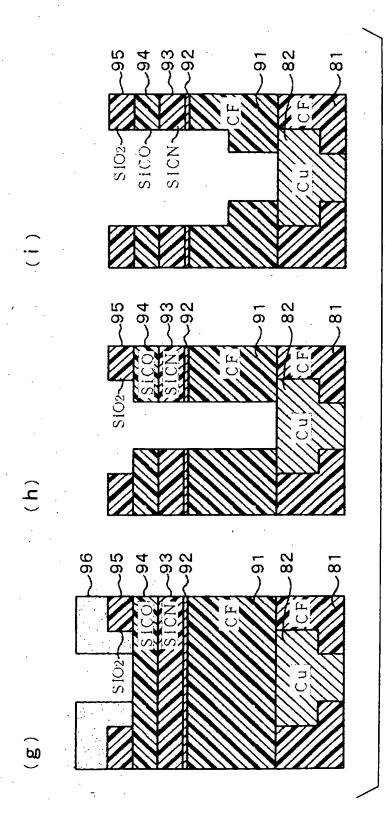
[図3]



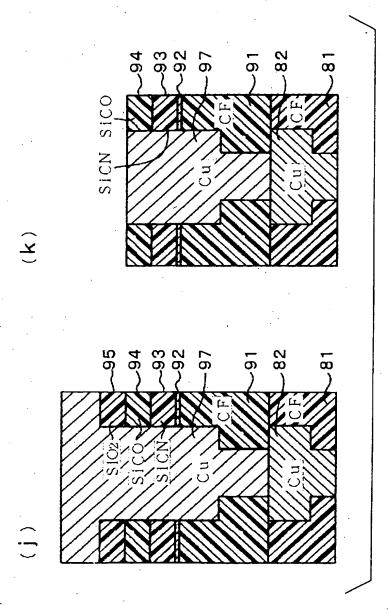




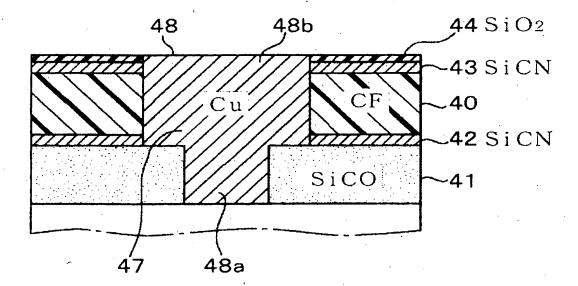
[図5]



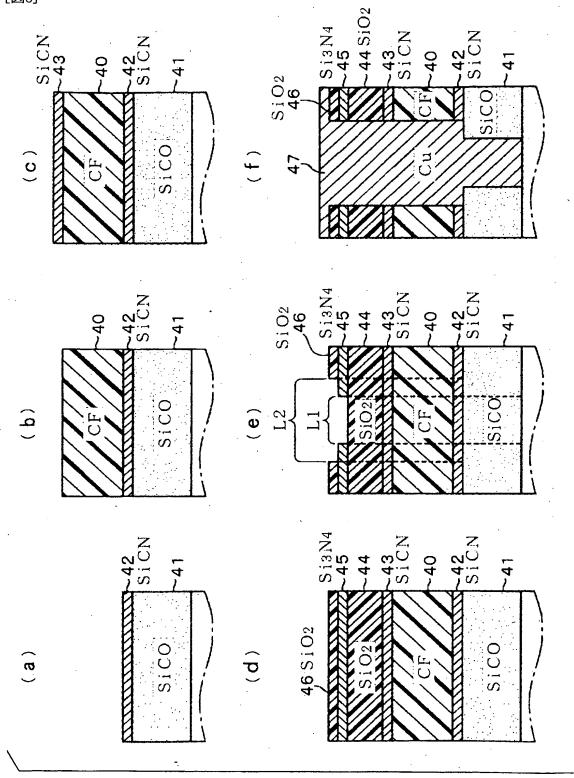
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

